



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

이중금속촉매를 이용한 탄소나노튜브 그래프트
탄소섬유의 저온제조 공정과 복합재료의 제조

Low temperature grafting process of carbon nanotubes on
carbon fibers using bi-metallic catalysts and their
composite

2014년 2월

서울대학교 대학원
재료공학부
이 근 성

국문초록

본 논문은 탄소나노튜브(carbon nanotube)의 탄소섬유 상의 직접적인 성장을 통해 탄소섬유의 표면적을 늘려 복합재료의 기저와의 계면전단강력(interfacial shear strength)을 증가시키는 나노-마이크로 멀티스케일의 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유(carbon nanotubes-grafted carbon fiber)를 탄소섬유의 기계적 물성의 손상 없이 제조하고, 이의 복합재를 만들어 그 기계적 성질 향상효과에 대해 연구한 논문으로 다음과 같은 내용을 포함하였다.

먼저 탄소섬유의 기계적 물성의 저하가 없는 탄소나노튜브 성장 공정을 위해 이중금속촉매를 이용하여 탄소나노튜브를 성장시키는 화학기상증착(chemical vapor deposition)공정의 온도를 낮추는데 성공하였으며 저온 공정이 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 기계적 물성에 끼치는 효과를 고온 공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유와 저온 공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 기계적 물성, 내부구조 등의 비교를 통해 확인하였다.

이후 탄소섬유 직물을 이용해 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 복합재를 제조, 평가를 통해 일반 탄소섬유 복합재료의 기계적 물성과 비교하여 증가한 계면전단강력의 효과를 확인하고, 평가된 시편의 파단면을 비교하여 복합재료의 강화 메커니즘을 확인하였다.

주요어: 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소섬유 복합재료, 계면전단강력

학번: 2012-20618

목차

초록	i
그림 목록	v
표 목록	vii
1. 서론	1
2. 실험	3
2.1 이중금속촉매를 이용한 탄소나노튜브 그래프트 탄소 섬유의 제조 및 평가.....	3
2.1.1 부유촉매 화학기상증착공정을 이용한 탄소나노 튜브 그래프트 탄소섬유의 제조	3
2.1.2 습식 이중금속촉매 화학기상증착공정을 이용한 탄 소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 대량제조공정.....	5
2.1.3 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 기계적 성 질 평가	6
2.1.4 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 morphology 및 내부구조 분석.....	7
2.2 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재료의 제조 및 평가.....	9
2.2.1 복합재료 제조	9
2.2.2 복합재료의 기계적 성질 평가.....	11
2.2.3 복합재료의 파단면 관찰.....	12

3. 실험 결과 및 고찰	13
3.1 이중금속촉매를 이용한 탄소나노튜브 그래프트 탄소 섬유 저온제조공정의 효과	13
3.1.1 공정 온도 및 사용 촉매에 따른 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 morphology 변화 관찰	13
3.1.2 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 기계적 성 질과 공정온도간의 관계	17
3.1.3 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 내부구조와 공정온도간의 관계	18
3.2 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재료.....	21
3.2.1 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재료의 기 계적 성질	21
3.3.1 계면전단강력 증가에 따른 탄소섬유 복합재료의 파괴거동 변화	23
4. 결론	27
 참고 문헌	28
Abstract	32

그림 목록

Figure 1 부유촉매 화학기상증착공정 모식도	4
Figure 2 부유촉매 화학기상증착공정시의 온도변화	5
Figure 3 부유촉매 화학기상증착공정 수행을 위한 2-zone 전기로	5
Figure 4 단일섬유인장시험을 위한 만능인장시험기	7
Figure 5 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 내부구조 관찰용 TEM 시편 제작 모식도	8
Figure 6 진공 수지 이송 성형법의 모식도와 그 수행 예시	10
Figure 7 진공 수지 이송 성형법으로 제조된 판상의 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재료	10
Figure 8 일반탄소섬유(좌)와 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유(우) 복합재료의 인장시험 시편	11
Figure 9 단일금속 부유촉매 화학기상증착 공정 이후 탄소섬유의 morphology; (a) 일반 탄소섬유 (b) 산화된 탄소섬유	14
Figure 10 이중금속 부유촉매 화학기상증착공정 이후 탄소섬유의 morphology; (a) 일반탄소섬유, (b) 산화된 탄소섬유	14
Figure 11 온도 변화에 따른 이중금속 부유촉매 화학기상증착법의 거동변화	15
Figure 12 습식 이중금속촉매 화학기상증착법으로 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 직물의 morphology	16
Figure 13 수소 농도변화에 따른 탄소나노튜브의 두께 변화; (a) $H_2:Ar = 1:10$, (b) $H_2:Ar = 1:5$	17
Figure 14 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 인장강도	18

Figure 15 촉매, 온도변화에 따른 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 내부구조 변화; (a) 이중금속촉매, 500℃ (b) 단일금속촉매, 760℃ (c) 이중금속촉매, 760℃	20
Figure 16 제조된 복합재료의 응력-변화율 곡선.....	22
Figure 17 계면전단강력 변화에 따른 탄소섬유 복합재료의 파괴거동 변화 모식도	23
Figure 18 인장시험 후 파단면의 미세구조(위사); (a) 일반 탄소섬유 (b) 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유.....	24
Figure 19 기저 내 섬유 파괴시의 계면전단응력과 섬유 응력 변화 모식도.....	25
Figure 20 인장시험 후 파단면의 미세구조(경사); (a) 일반 탄소섬유 (b) 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 (경사); (a), (b) 일반 탄소섬유 (c), (d) 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유	26

표 목 록

Table 1 제조된 복합재료의 기계적 성질	22
--------------------------------	----

1. 서론

탄소섬유는 고 비강도, 고 내열성, 화학적 안정성, 전기 열전도성 등의 우수한 특성을 바탕으로 현재 우주항공분야나 국방분야와 같은 첨단산업분야의 고부가가치 핵심소재로서뿐만 아니라 스포츠-레저산업, 의료 복지기기 등 금속을 대체하기 위한 제 3의 범용재료로서 그 용도를 확장해 나가고 있다. 하지만 근래에 들어 탄소섬유의 기계적 성능 향상은 그 한계에 달해있으며 고성능의 탄소섬유 제조를 위해서는 초고온 공정이 필요해 비용적 문제 또한 겪고 있다.

한편 탄소나노튜브는 차세대 탄소 나노 재료로서 매우 높은 기계적 강도와 열 전도율, 전기 전도율을 가져 복합재의 구조재료로서 주목을 받았으나 기저 내에서의 응집문제와 낮은 연속성으로 인해 복합재 내에서의 낮은 부피분율, 나쁜 사용성 등의 문제점이 발생해 그 응용에 어려움이 있어 왔다.

탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유는 두 첨단 소재의 단점을 보완하기 위해 고안된 복합 섬유로, 나노-마이크로 멀티스케일의 계층(Hierarchical) 구조로 인해 높은 표면적을 가져 기저와의 결합력을 높이고, 탄소섬유의 축방향과 수직한 방향으로 탄소나노튜브가 성장하기 때문에 반지름방향으로의 강화 효과를 기대할 수 있다는 장점을 가지고 있으며 탄소섬유 상에 탄소나노튜브가 고르게 분산함으로써 충전재로서의 탄소나노튜브의 분산도를 높이는 효과 역시 기대할 수 있다.

이렇게 탄소나노튜브와 탄소섬유를 혼합화하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 하나는 본 논문에서 적용한 화학기상증착공정을 이용한 탄소나노튜브의 직접 성장이며 다른 하나는 탄소나노

튜브의 고분자 내 분산용액의 코팅을 이용한 방식이다. 직접성장방식의 경우 탄소나노튜브와 탄소섬유 사이의 안정적인 공유결합으로 인해 결합력이 높으며 이로 인해 섬유 수직방향으로의 강화효과를 기대할 수 있다는 장점이 있으나 그 공정이 복잡하고 비용이 높으며 고온 공정으로 인해 탄소섬유가 손상될 수 있다는 단점이 있다. 이에 반해 스프레이 등을 이용한 코팅방식은 간단하고 생산성이 높은 공정이지만 고분자의 안정화에 의한 탄소나노튜브와 탄소섬유 사이의 간접결합을 갖기 때문에 탄소섬유와 탄소나노튜브 사이의 결합력이 낮아 그 안정성이 떨어진다는 단점이 있다.

기존의 탄소나노튜브 성장을 위한 화학기상증착법은 한 종류만의 금속 촉매를 사용하여, 그 공정온도가 700℃ 이상인 고온공정이었다. 일반적인 석영이나 실리콘 기저를 사용할 경우에는 이와 같은 고온공정이 탄소나노튜브의 성장에 큰 영향을 끼치지 못했으나, 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유와 같이 탄소 기반의 다공성 기저를 사용할 경우 금속촉매의 기저 내부로의 확산과 탄소-금속촉매입자 간 상호확산으로 인한 촉매의 비활성화로 탄소나노튜브가 잘 성장하지 못하는 문제가 있어왔다.

위와 같은 문제점을 해결하기 위해서 지금까지의 연구에서는 탄소섬유표면에 세라믹 계열의 완충층을 도입하거나, 탄소섬유의 표면을 개질하는 등 탄소섬유의 기본적 물성에 영향을 줄 수 있는 방법을 사용하였다. 이에 본 논문에서는 이중금속촉매를 이용한 탄소나노튜브 성장공정의 저온화로 탄소섬유의 기계적 성질 저하를 방지하고 공정비용의 저온화에 성공하였으며, 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 대량생산을 위한 여러 공정을 제시한다.

탄소섬유 복합재료 제조에 있어 탄소섬유 표면의 기저와의 계면 전단강력은 기저가 섬유에 힘을 전달하는데 있어 중요한 역할을 하

기 때문에 여러 연구자들이 이를 향상시키기 위해 탄소섬유의 표면 개질, 적합한 사이징 제의 개발 등에 힘써왔다. 본 논문에서는 수소 유량 조절을 통해 탄소나노튜브의 크기를 조절하여 섬유의 계면전단강력을 조절하는 한편 계면전단강력이 서로 다른 섬유를 이용한 복합재료를 제조, 평가하여 그 효과를 확인하고 그 파괴거동을 확인하여 섬유-기저간의 계면전단강력이 복합재료의 물성에 끼치는 영향을 확인하였다.

2. 실험

2.1 이중금속촉매를 이용한 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 제조 및 평가

2.1.1 부유촉매 화학기상증착공정을 이용한 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 제조

본 연구에서는 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 제조방법의 하나로 이후 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 제조공정의 연속공정화에 유리한 부유촉매 화학기상증착법을 이용하였다. 부유촉매 화학기상증착법은 탄소공급원과 금속촉매 전도체를 기체 형태로 공급하여 금속촉매입자의 생성과 탄소나노튜브의 성장이 동시에 이뤄지는 화학기상증착법으로, 다음 Figure 1과 같이 두 개의 온도 구역을 갖는 전기로를 사용한다. 기존의 단일금속촉매방식과의 비교를 위해 단일 금속촉매를 사용한 공정과 이중 금속촉매를 사용한 공정을 진행하

였으며 온도를 500℃, 600℃, 760℃로 변화시키며 온도에 의한 효과를 확인하였다. 단일금속 부유촉매 화학기상증착법을 이용해 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유를 만들기 위해서는 표면에 세라믹계 완충층을 도입하거나 표면을 산화시키는 등의 표면개질 과정이 필요한데, 이를 위해 탄소섬유를 500℃의 공기환경에서 1시간 동안 두어 표면을 산화시키는 방법을 이용해 산화 탄소섬유를 만들고, 일반 탄소섬유와 비교하였다. 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 제조를 위한 기반 탄소섬유로는 Toray사의 T700SC급 탄소섬유가 사용되었으며 탄소공급원으로는 톨루엔(Toluene, Sigma Aldrich)이, 금속촉매의 전도체로는 중심 금속원소를 제외하고는 구조가 동일해 기화온도가 비슷한 페로센(Ferrocene, Sigma Aldrich)과 니켈로센(Nickelocene, Sigma Aldrich)을 사용하였다.

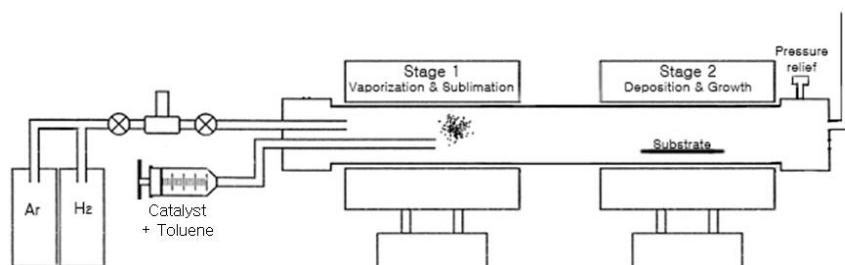


Figure 1 부유촉매 화학기상증착공정 모식도

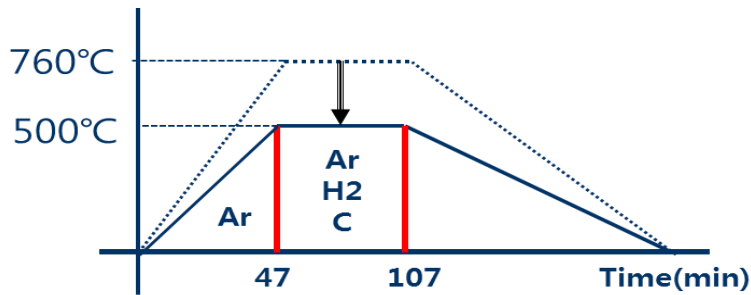


Figure 2 부유촉매 화학기상증착공정시의 온도변화

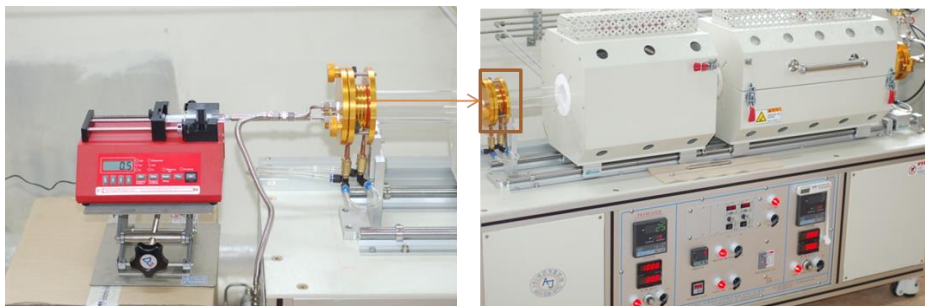


Figure 3 부유촉매 화학기상증착공정 수행을 위한 2-zone 전기로

2.1.2 습식 이중금속촉매 화학기상증착공정을 이용한 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 대량 제조 공정

앞서 사용한 부유촉매 화학기상증착공정은 섬유의 연속적인 공급을 통해 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유를 제조하기에는 유리하나 실험실 규모의 장비로는 복합재료를 제조할 만큼의 수량을 얻기에는 음영효과 등의 문제점을 수반한다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 공정이 간단하면서도 복합재료를 제조할 수 있을 정도 수량의 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유를 제조하기 위해 습식 화학기상증착공정을 도입하였다. 먼저 에탄올 내에 각각 1mol/L의 농도로 철과 니켈 금속촉매입자의 전도체인 염화철 수화물(Iron(III) chloride hexahydrate, Sigma Aldrich)과 질산 니켈 수화물

(Nickel(II) nitrate hexahydrate, Sigma Aldrich)을 녹여 촉매 전도체 도입을 위한 용액을 만들고, 탄소섬유 직물(엔트라 코리아)을 해당 용액에 3분간 침지시킨 뒤 건조하여 금속촉매를 도입하였다. 이후 500℃에서 운송가스 안의 수소 대 아르곤 비율을 조절하며 아세틸렌(C_2H_2 , 99.6%)을 공급하여 탄소나노튜브의 굵기가 서로 다른 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유를 제조하였다.

2.1.3 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 기계적 성질 평가

상기 여러 공정을 통해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 기계적 성질 평가를 위해 만능인장시험기를 이용하여 단일섬유인장시험을 실행하였다. 단일섬유인장시험은 게이지길이 20mm, 분당 2mm의 속도로 시행되었으며 각 시편당 최소 20개 이상의 시편을 사용해 그 기계적 물성을 측정하였다.



Figure 4 단일섬유인장시험을 위한 만능인장시험기

2.1.4 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 morphology 및 내부구조 분석

탄소섬유 상의 탄소나노튜브 성장 여부와 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 대체적인 morphology를 파악하기 위해 FE-SEM(Field emission scanning electron micro scope, Jeol, JSM-7300F)을 이용하였으며 고온공정에서의 탄소나노튜브 그래프트 탄

소섬유의 기계적 성질 저하 및 탄소나노튜브 성장의 온도경향성의 원인을 분석하기 위해 Figure 5와 같이 FIB(Focused Ion Beam, Jeol, SMI3050SE)을 이용해 TEM(Transmission electron microscope, Jeol, JEM-3000F) 시편을 제작하여 화학기상증착공정을 거친 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 내부구조를 분석하였다. 760℃에서 단일금속 부유촉매 화학기상증착법으로 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유와 500℃에서 이중금속 부유촉매 화학기상증착법으로 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 내부구조를 관찰했으며, 탄소나노튜브가 성장하지는 않았으나 기계적 성질의 저하 원인이 촉매에 는지 아니면 온도에 있는지 확인하기 위해 760℃에서 이중금속 부유촉매 화학기상증착 공정을 거친 탄소섬유의 내부구조를 확인했다.

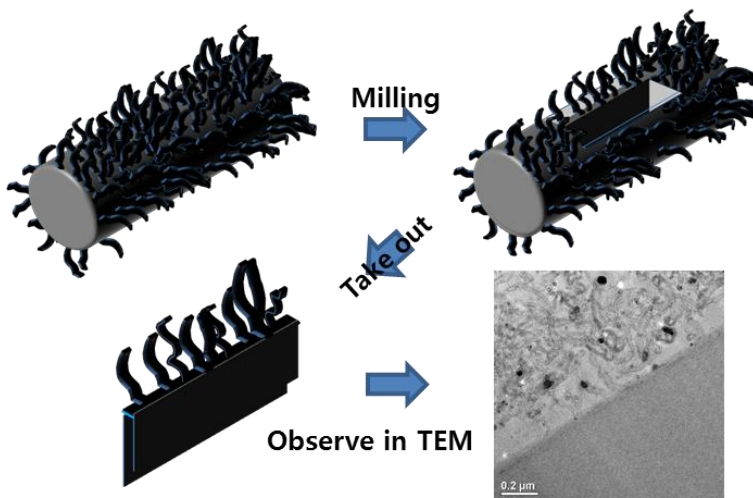


Figure 5 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 내부구조 관찰용 TEM 시편 제작 모식도

2.2 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재료의 제조 및 평가

2.2.1 복합재료 제조

습식 화학기상증착 공정을 통해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 직물을 충전재로 하고 에폭시 계열 수지(Epofix, Struers)를 사용하여 진공 수지 이송 성형(Vaccum assistance resin transformation molding) 방식으로 4층구조 복합재료를 제조하였다. 복합재료가 균일한 두께를 가지게 하기 위해 1mm 두께의 성형 틀이 사용되었고 제조된 복합재료의 탄소섬유 부피분율을 업체에서 제공한 탄소섬유 직물의 면 밀도(600g/m^2), 두께(0.2mm)와 실제 부피밀도(1.7g/cm^3)를 비교하여 계산한 결과 수지 전체 대비 47.06%, 축 방향 한정으로는 23.53%로 계산되었으며 탄소섬유 상에 성장한 탄소나노튜브의 부피분율은 0.5% 이하로 계산되었다.

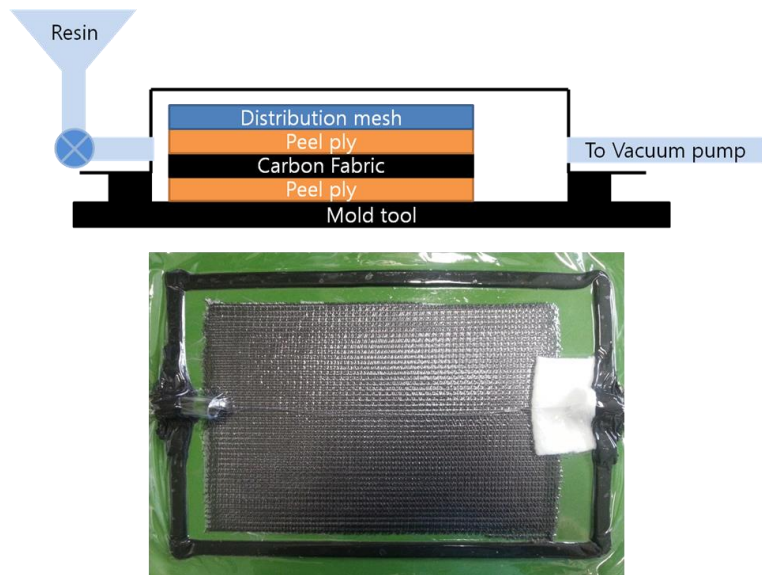


Figure 6 진공 수지 이송 성형법의 모식도와 그 수행 예시

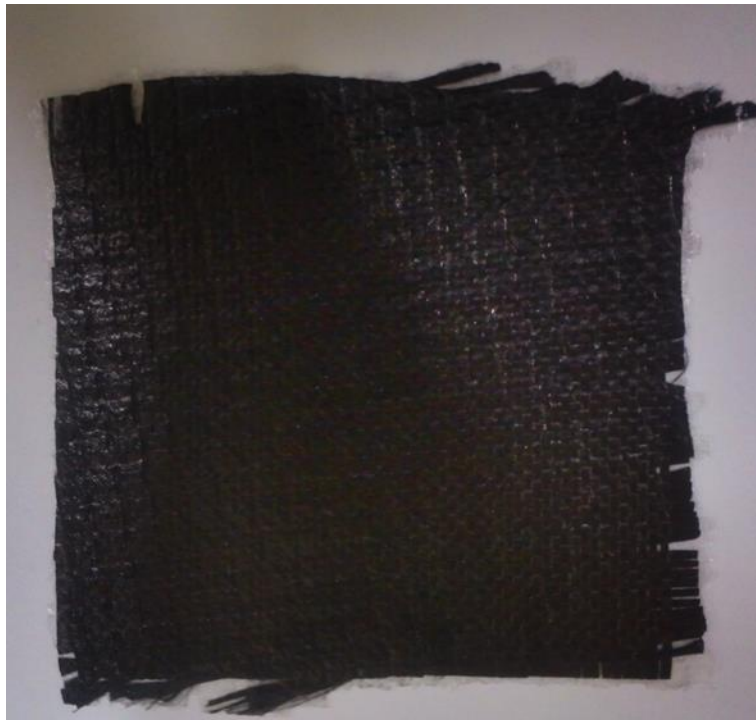


Figure 7 진공 수지 이송 성형법으로 제조된 판상의 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재료

2.2.2 복합재료의 기계적 성질 평가

제조된 판상의 탄소섬유 복합재료를 110mm x 15mm x 1mm 크기로 잘라 게이지 길이 50mm의 인장시험 시편을 제조하였다(Figure 8). 시편은 인장시험기(Instron, Instron-8801)를 이용하여 분당 1mm의 속도로 인장되었으며 인장시험을 통해 얻은 응력-변형률 곡선(Stress-strain curve)의 초반 직선구간을 이용해 탄성강도를 얻었다.

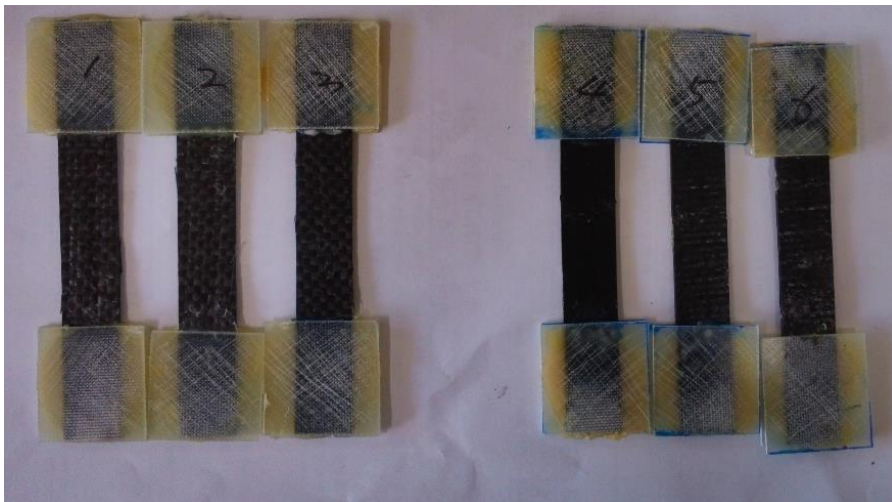


Figure 8 일반탄소섬유(좌)와 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유(우)
복합재료의 인장시험 시편

2.2.2 복합재료의 파단면 관찰

탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 강화 메커니즘을 확인하기 위해 인장시험이 끝난 시편의 파단면을 FE-SEM을 이용해 관찰하였다. 파단면의 관찰은 위사에 수직한 방향과 수평한 방향 두 방향에서 이뤄졌다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 이중금속촉매를 이용한 탄소나노튜브 그래프트탄

소섬유 저온제조공정의 효과

3.1.1 공정 조건에 따른 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 morphology 변화 관찰

Figure 9, Figure 10은 촉매와 기저 탄소섬유의 표면물성 변화에 따른 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 모폴로지를 나타낸 그림이다. 단일금속 촉매를 사용한 경우 탄소섬유의 표면과 금속 나노입자 사이의 친화력 증대를 위한 산화공정을 거친 후에야 탄소나노튜브가 성장한 반면, 이중금속촉매를 이용한 경우 탄소섬유의 표면개질상태와 상관 없이 탄소나노튜브가 고르게 성장한 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 이중금속 부유촉매 화학기상증착법을 활용한 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 제조공정이 공정의 저온화를 통해 비용을 절감할 수 있음은 물론이고 탄소섬유의 표면처리 공정을 제거함으로써 공정을 단순화할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

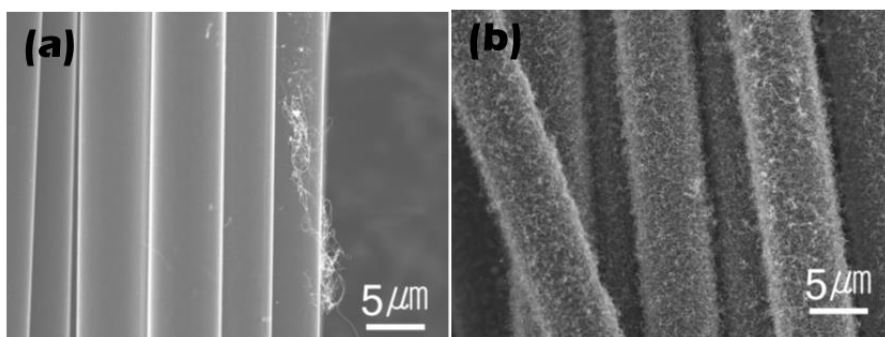


Figure 9 단일금속 부유촉매 화학기상증착 공정 이후 탄소섬유의 morphology; (a) 일반 탄소섬유 (b) 산화된 탄소섬유

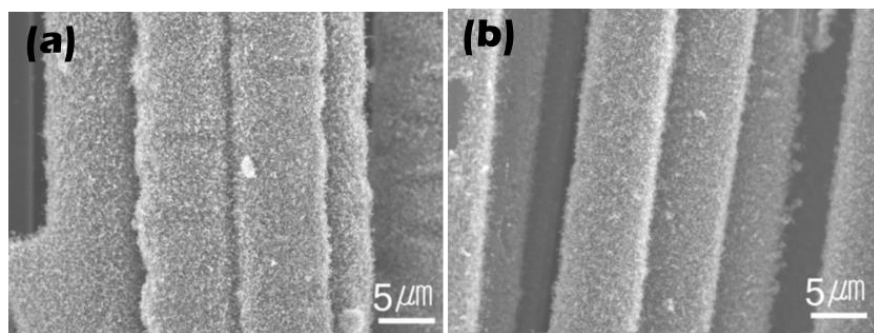


Figure 10 이중금속 부유촉매 화학기상증착공정 이후 탄소섬유의 morphology; (a) 일반탄소섬유, (b) 산화된 탄소섬유

Figure 11은 이중금속 부유촉매를 이용했을 때 온도를 변화시키며 탄소섬유 상에 탄소나노튜브를 성장시켰을 때의 탄소섬유의 morphology 변화를 확인한 그림으로, 오히려 온도가 증가하면서 탄소섬유 탄소섬유 상의 탄소나노튜브 성장이 저해되며 결국은 금속촉매입자가 비활성화 되면서 탄소나노튜브 성장이 멈추는 것을 확인할 수 있었다. 이는 일반적인 탄소나노튜브 성장공정이 공정온도가 높을수록 탄소나노튜브의 성장속도가 빨라져 그 성장길이가

길어지는 것과 대비되는 결과로, 이는 공정이 고온화하면서 금속촉매입자가 비활성화 하는 것에서 기인하는 결과라 볼 수 있다.

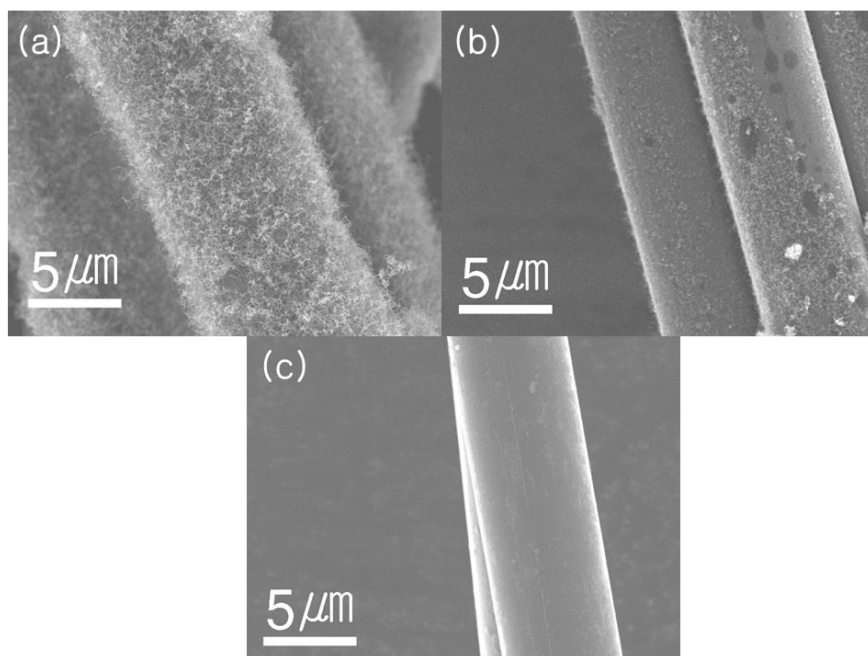


Figure 11 온도 변화에 따른 이중금속 부유촉매 화학기상증착법의 거동변화

Figure 12 는 습식 이중금속촉매 화학기상증착공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 직물의 morphology이다. 부유촉매화학기상증착 공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유에 비해 섬유 하나하나의 탄소나노튜브 분산도는 떨어지지만 섬유다발 내, 외부의 차이가 적고 탄소섬유의 양에 관계없이 균일한 탄소나노튜브 성장을 보여줌을 확인할 수 있었다.

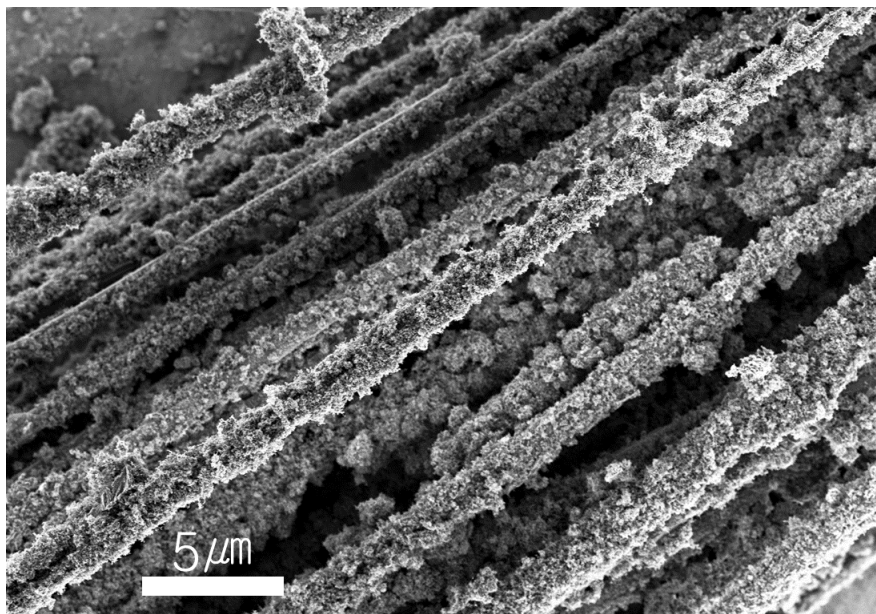


Figure 12 습식 이중금속촉매 화학기상증착법으로 제조된 탄소나노튜브 그라프트 탄소섬유 직물의 morphology

Figure 13은 탄소나노튜브 그라프트 탄소섬유의 제조 시 운송기체 안의 수소유량 변화에 따른 탄소섬유 상의 탄소나노튜브 morphology 변화를 보여주는 그림으로, 수소유량이 늘어남에 따라 탄소나노튜브의 굵기가 굵어짐을 확인할 수 있다. 이는 수소기체가 금속촉매의 비활성화를 막고 소결을 촉진하여 발생하는 현상으로 이와 같이 탄소나노튜브의 굵기를 조절하여 탄소나노튜브 그라프트 탄소섬유의 표면조건을 달리하고, 이를 통해 계면전단강력을 조절할 수 있음을 보여준다.

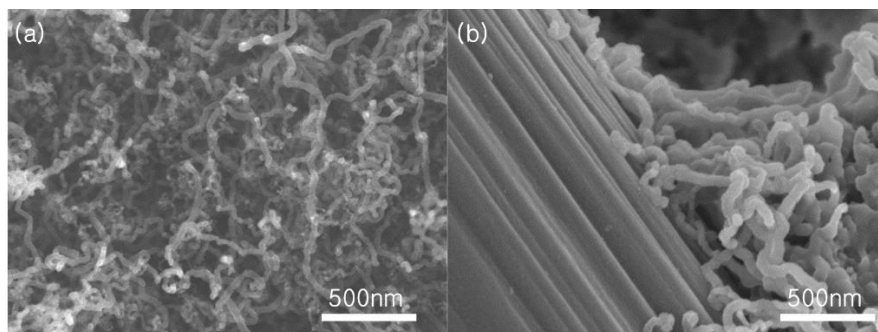


Figure 13 수소 농도변화에 따른 탄소나노튜브의 두께 변화;
(a) $H_2:Ar = 1:10$, (b) $H_2:Ar = 1:5$

3.1.2 공정에 따른 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 기계적 성질

단일섬유 인장시험을 통해 일반 탄소섬유(rCF), 열처리를 통해 사이징 제를 제거한 탄소섬유(dCF), 표면 열처리가 이루어진 탄소섬유(doCF), 단일금속 부유촉매 화학기상증착 공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유(Fe_doCF), 이중금속 부유촉매 화학기상증착 공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유(Bi_dCF) 그리고 습식 단일, 이중금속촉매 화학기상증착 공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유(Fe_Soak , Bi_Soak)의 기계적 물성을 비교한 결과(Figure 14) 이중금속촉매를 이용한 저온 공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유는 그 기계적 성질의 저하가 없었으나 단일금속촉매를 이용해 고온에서 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유는 심각한 기계적 성질의 저하가 있음을 확인할 수 있었다. 이는 본 연구에서 개발한 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 저온 제조공정이 그 비용절감효과가 존재할 뿐만 아니라 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 기계적 성질을 유

지하기 위한 핵심적 공정임을 보여준다 할 수 있다.

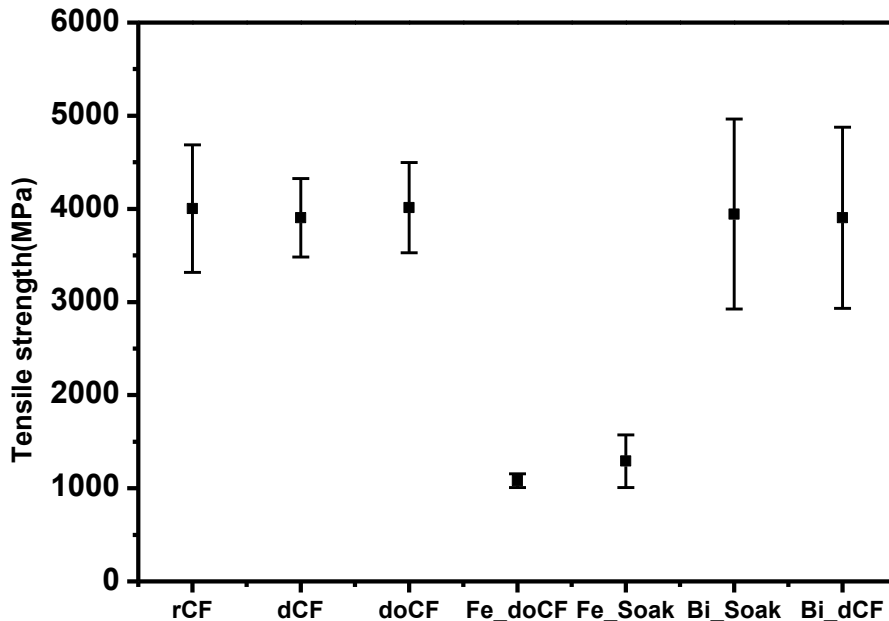


Figure 14 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 인장강도

3.1.3 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 제조공정에 따른 내부구조 관찰

탄소섬유 상의 탄소나노튜브의 성장거동과 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 기계적 성질이 그 공정온도에 따라 판이하게 달라지는 원인을 찾기 위해 각기 다른 화학기상증착 공정을 거친 탄소섬유의 내부구조를 FIB를 이용해 제조된 TEM 시편을 통해 확인하였다. 그 결과 (Figure 15) 이중금속촉매를 이용한 저온제조공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 경우 촉매입자가 탄소섬

유 내부에는 전혀 존재하지 않고 탄소나노튜브가 튼 성장을 하여 탄소나노튜브 내부에만 촉매입자가 존재하는 반면, 같은 이중금속촉매를 사용하였지만 공정온도가 높아 탄소나노튜브가 성장하지 못한 탄소섬유와 단일금속촉매를 이용한 고온제조공정에 의해 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 내부에는 확산으로 인해 탄소섬유 내부까지 깊게 침투하여 비활성화된 금속촉매입자가 존재함을 확인할 수 있었다. 즉 탄소기저 상에 탄소나노튜브를 성장시킬 때 가장 중요한 요인은 탄소기저-금속촉매 사이의 상호확산을 억제하는 것이며 기존의 연구에서 시도한 완충층 도입이나 표면개질법 역시 이와 같은 상호확산을 막거나 상호확산이 일어나더라도 높은 친화력을 이용해 더 많은 촉매를 도입하여 촉매의 비활성화 이전에 탄소나노튜브가 성장할 수 있도록 한 것이라 확인할 수 있었다. 다만 섬유의 작업성 및 사용성과 전기적, 기계적 물성을 훼손할 수 있는 앞선 방법과 달리 본 연구에서 제시한 이중금속촉매 화학기상증착법은 저온공정을 통해 상호확산을 막음으로써 탄소나노튜브와 탄소섬유 사이의 직접적 결합을 확보하고 탄소섬유의 우수한 전기적, 기계적 성질을 보존할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

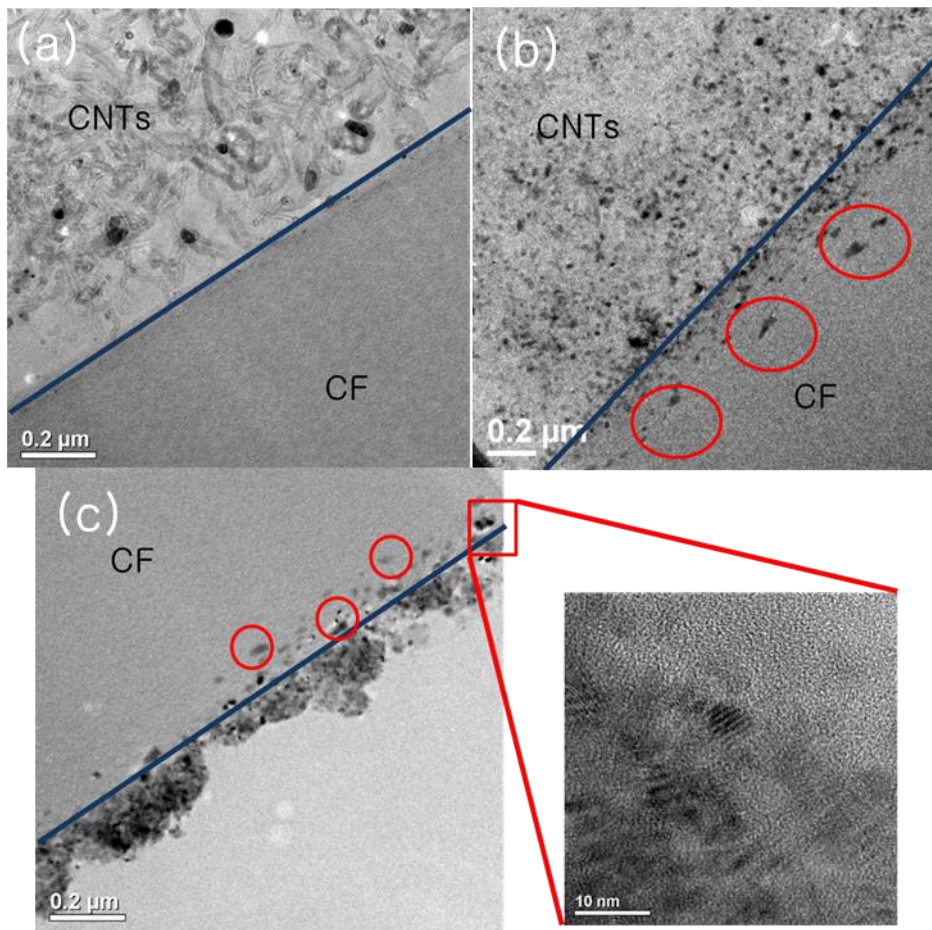


Figure 15 축매, 온도변화에 따른 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 내부 구조 변화; (a) 이중금속축매, 500℃ (b) 단일금속축매, 760℃ (c) 이중금속축매, 760℃

3.2 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재료

3.2.1 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재료의 기계적 성질

Figure 16는 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 직물 복합재료 (CNT_CF)와 일반탄소섬유 직물 복합재료(rCF)의 대표적인 응력-변화율 곡선을 나타낸 것이며 Table 1은 각 복합재료의 탄성계수와 인장강도를 나타낸 것으로, 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유가 그 강도는 물론 인성에서도 더 높은 수치를 가짐을 확인할 수 있다. 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재 내의 탄소나노튜브 분율이 0.5% 이하로 미미하며 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 상의 탄소나노튜브의 morphology가 그 배향성이 거의 없는 것에서 미루어 볼 때, 이는 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 계층구조로 인해 높아진 섬유의 표면적에서 비롯된 높은 계면전단강력에 의한 것이라 생각할 수 있다. 하지만 일부 연구자에 따르면 섬유의 수지와의 접착물성이 지나치게 높을 경우 Figure 17와 같이 섬유 한가닥이 끊어질 때 전파되는 충격이 다른 섬유로 전파되는 정도가 커져 복합재의 취성이 올라가고, 이로 인해 물성 감소가 일어날 수 있다는 보고가 있는 것으로 볼 때, 앞서 언급한 수소유량 조절을 통한 탄소나노튜브의 굽기 조절로 계면물성을 변화시켜 그 최적값을 찾아낸다면 탄소나노튜브와의 융합화 효과를 극대화 할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

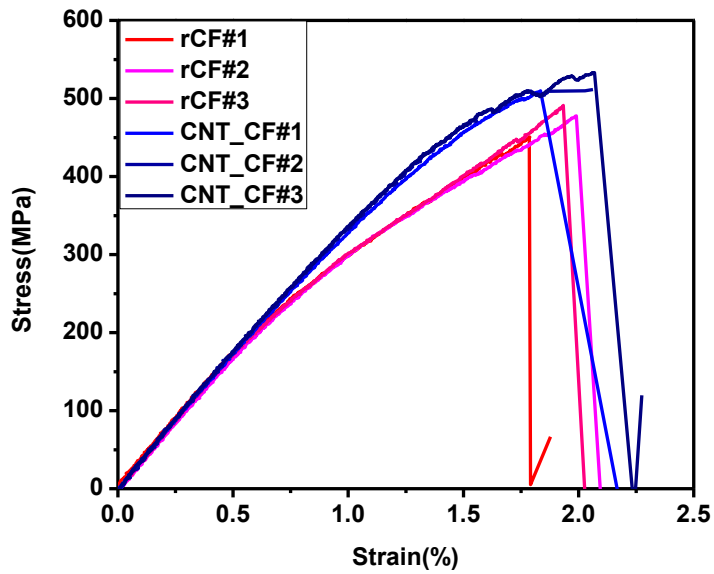


Figure 16 제조된 복합재료의 응력-변화율 곡선

Table 1 제조된 복합재료의 기계적 성질

	Tensile strength(MPa)	Modulus(GPa)
raw CF	473.27	32.55
CNT_CF	519.09	36.48

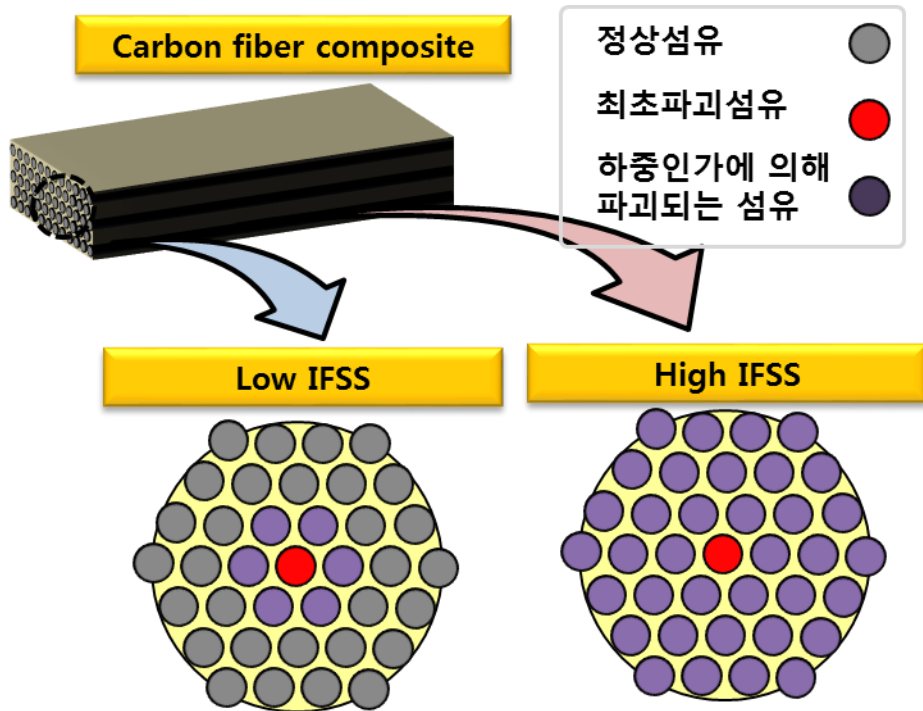


Figure 17 계면전단강력 변화에 따른 탄소섬유 복합재료의 파괴거동 변화 모식도

3.2.2 계면전단강력 증가에 따른 복합재료의 파괴거동 변화

본 논문에서는 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유와 일반 탄소섬유 복합재료의 인장시험 이후의 파단면을 FE-SEM으로 관찰하여 계면전단강력이 서로 다른 경우에 복합재료의 파단면이 어떤 차이를 갖는지 알아보기 위해 파단면 관찰을 실시하였다.

먼저 Figure 18은 위사에 수직한 방향에서 복합재료 파단면의 위사를 관찰한 그림으로 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 복합재료의 경우 파단면이 계단구조로 탄소섬유들이 다발단위로 끊어져 있는 것에 반해 일반 탄소섬유 복합재료의 경우 탄소섬유 다발 사이사이

에 부서진 단일섬유의 조각이 다수 존재함을 확인할 수 있다. 또한 파괴된 섬유의 형상 역시 일반탄소섬유의 경우 탄소섬유의 주변에 기저가 거의 존재하지 않고 깔끔하게 파괴되는 계면 파괴 거동을 보인 반면에 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유는 기저와 섬유가 함께 파괴되는 기저 파괴 거동을 보이는 부분이 더 많이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 통상적인 섬유 다발과 달리 복합재료는 Figure 19와 같이 복합재 내부의 일부 섬유가 끊어지더라도 섬유를 감싸고 있는 수지가 주변의 섬유에 하중을 인가하고 또한 전단력을 통해 파괴된 섬유 역시 힘을 받게 하는데 섬유와 기저 사이의 접착물성이 좋지 않을 경우 기저가 주변의 다른 섬유로 힘을 제대로 전달하지 못하고 섬유가 홀로 파괴되면 자신이 파괴되고 복합재료는 파괴되기 전이라도 복합재에 가해지는 응력을 섬유가 받지 못하면서 복합재료의 기계적 물성의 저하를 가져오게 된다. 이에 반해 계면전단강력이 높은 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유는 섬유 하나가 파괴되더라도 기저가 주변의 섬유에 하중을 잘 인가하고 전단력을 통해 파괴된 섬유에도 힘이 분배되어 복합재료의 기계적 물성이 강해질 수 있다.

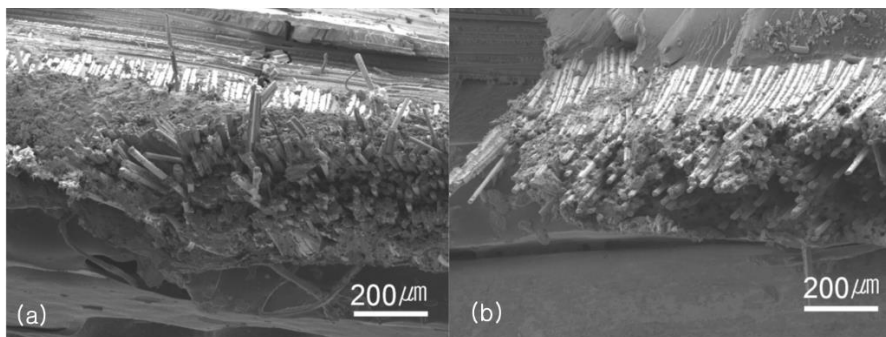


Figure 18 인장시험 후 파단면의 미세구조(위사); (a) 일반 탄소섬유 (b) 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유

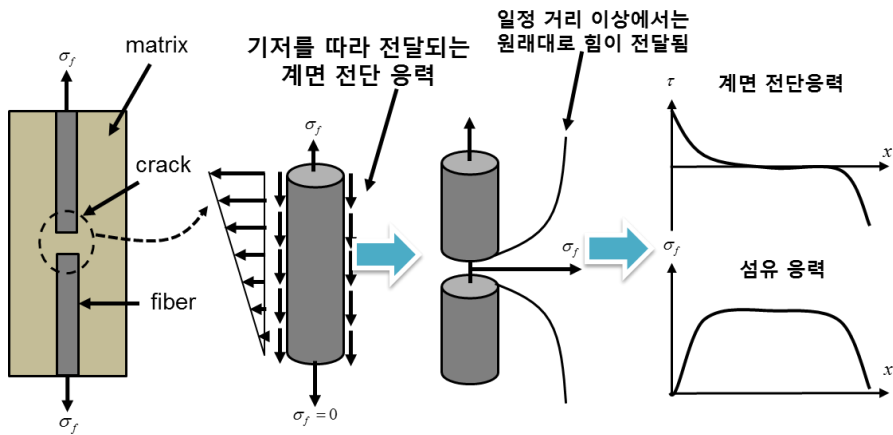


Figure 19 기저 내 섬유 파괴시의 계면전단응력과 섬유 응력 변화 모식도

Figure 20은 파단면의 경사를 관찰한 것으로 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 경우 일반 탄소섬유와 달리 파단면의 섬유 표면에 기저가 여전히 잘 붙어있는 것을 확인할 수 있다. 또한 이를 수직방향에서 관찰할 경우 파단면에서의 균열이 탄소섬유 표면이 아닌 탄소나노튜브가 붙잡고 있는 기저를 따라서 전파된 것을 확인할 수 있는데 (Figure 20 (d)), 이것은 탄소섬유 표면의 탄소나노튜브가 합금 내부의 이종원소와 같은 역할을 하면서 균열의 확산을 막은 것과 비슷한 효과를 보였다고 볼 수 있다. 이와 같은 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 계층구조로 인한 효과가 복합재료의 기계적 물성 향상에 기여했다고 볼 수 있다.

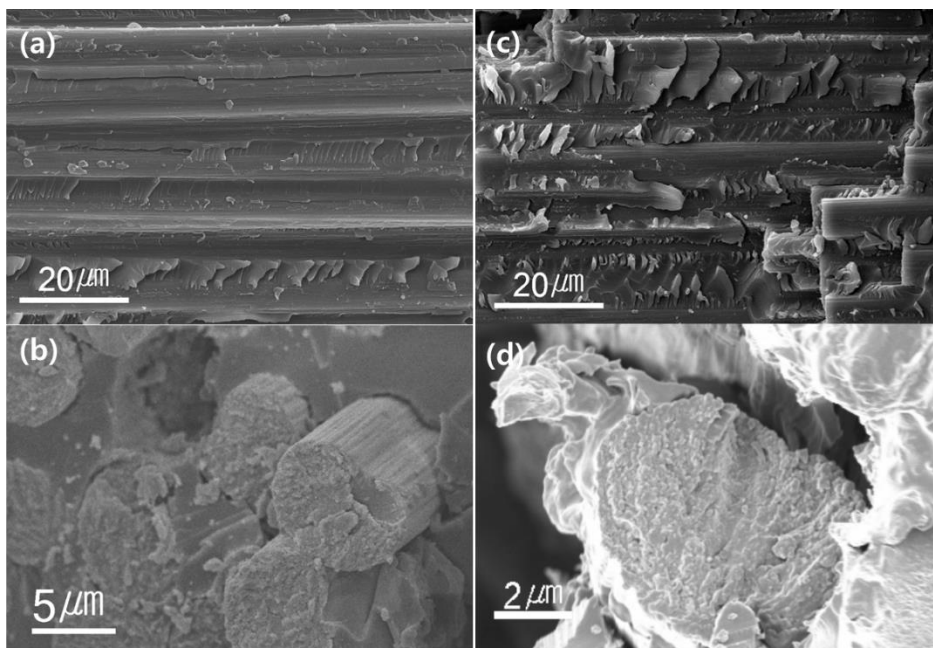


Figure 20 인장시험 후 파단면의 미세구조(경사); (a) 일반 탄소섬유 (b) 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 (경사); (a), (b) 일반 탄소섬유 (c), (d) 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유

4. 결론

본 연구에서는 이중금속촉매를 이용하여 탄소섬유의 기계적 물성을 훼손하지 않는 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 저온 제조 공정을 개발하고, 저온 공정에서 탄소섬유의 기계적 물성이 훼손되지 않는 원인을 TEM을 통한 내부구조 관찰로 확인하였다. 그 결과 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 제조공정 온도를 200℃이상 낮출 수 있고 이로 인해 금속촉매입자의 탄소섬유 내부로의 확산과 탄소섬유상의 탄소원자의 금속촉매입자로의 확산으로 인한 비활성화를 막아 섬유의 기계적 물성 저하를 막을 수 있었다. 또한 분위기 내 수소농도 조절을 통해 탄소나노튜브의 굽기를 조절하는데 성공하였으며 이를 이용해 표면물성이 서로 다른 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유를 제조할 수 있었다. 그리고 습식 화학기상증착법과 부유촉매 화학기상증착법의 서로 다른 두 가지 방식으로 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유를 제조하여 이 결과가 공정종류에 따른 변수에 의한 것이 아님을 확인하였으며, 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 대량 생산에 적합한 방식을 찾아내었다.

또한 제조된 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유 직물로 복합재료를 만들어 기존의 탄소섬유 복합재료보다 인장강도, 탄성계수가 10% 이상 향상된 복합재료를 제조하는데 성공하였고, 그 강화 원인을 파단면의 미세구조 관찰을 통해 확인하였다. 미세구조 관찰 결과 탄소나노튜브 그래프트 탄소섬유의 계층구조는 표면적 향상에 의한 계면전단강력 강화로 인한 효과와 인장방향과 수직한 방향에 놓인 섬유상에 충전재를 도입하는 효과를 가져 복합재료의 물성 향상에 기여함을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, (6348), 56-58.
2. Minus, M.; Kumar, S. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **2005**, 57, (2), 52-58.
3. Zheng, Y.; Cheng, Y.; Wang, Y.; Bao, F.; Zhou, L.; Wei, X.; Zhang, Y.; Zheng, Q. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (7), 3093-3097.
4. Ju, Y. W.; Park, J. H.; Jung, H. R.; Cho, S. J.; Lee, W. J. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **2008**, 147, (1), 7-12.
5. Lamastra, F. R.; Bianco, A.; Meriggi, A.; Montesperelli, G.; Nanni, F.; Gusmano, G. *Chemical Engineering Journal* **2008**, 145, (1), 169-175.
6. Azad, A. M. *Materials Science and Engineering A* **2006**, 435-436, 468-473.
7. Siddheswaran, R.; Sankar, R.; Babu, M. R.; Rathnakumari, M.; Jayavel, R.; Murugakoothan, P.; Sureshkumar, P. *Crystal Research and Technology* **2006**, 41, (5), 446-449.
8. Sui, X. M.; Shao, C. L.; Liu, Y. C. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, (11).
9. Ji, L.; Medford, A. J.; Zhang, X. *Polymer* **2009**, 50, (2), 605-612.
10. Larsen, G.; Velarde-Ortiz, R.; Minchow, K.; Barrero, A.;

- Loscertales, I. G. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, (5), 1154–1155.
11. Prilutsky, S.; Zussman, E.; Cohen, Y. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2010**, 48, (20), 2121–2128.
12. Pei, M.-D.; Wang, B.; Li, E.; Zhang, X.-h.; Song, X.-m.; Yan, H. *Applied Surface Science* **2010**, 256, (20), 5824–5827.
13. Liu, K.; Yao, X.; Jiang, L. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, (8), 3240–3255.
14. Barthlott, W.; Neinhuis, C. *Planta* **1997**, 202, (1), 1–8.
15. Hsieh, C.-T.; Chen, J.-M.; Kuo, R.-R.; Lin, T.-S.; Wu, C.-F. *Applied Surface Science* **2005**, 240, (1–4), 318–326.
16. Su, C. *Applied Surface Science* **2010**, 256, (7), 2122–2127.
17. Feng, L.; Li, S.; Li, Y.; Li, H.; Zhang, L.; Zhai, J.; Song, Y.; Liu, B.; Jiang, L.; Zhu, D. *Advanced Materials* **2002**, 14, (24), 1857–1860.
18. Chen, W.; Fadeev, A. Y.; Hsieh, M. C.; Öner, D.; Youngblood, J.; McCarthy, T. J. *Langmuir* **1999**, 15, (10), 3395–3399.
19. Sun, T.; Feng, L.; Gao, X.; Jiang, L. *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, (8), 644–652.
20. Kong, J.; Li, K. *Separation and Purification Technology* **1999**, 16, (1), 83–93.
21. Chakrabarti, K. *Materials Letters* **2010**, 64, (14), 1607–1610.
22. Li, D.; Xia, Y. *Advanced Materials* **2004**, 16, (14), 1151–1170.

23. Theron, S. A.; Zussman, E.; Yarin, A. L. *Polymer* **2004**, 45, (6), 2017–2030.
24. Sun, Z.; Zussman, E.; Yarin, A. L.; Wendorff, J. H.; Greiner, A. *Advanced Materials* **2003**, 15, (22), 1929–1932.
25. Zeleny, J. *Physical Review* **1917**, 10, (1), 1–6.
26. Hou, H.; Reneker, D. H. *Advanced Materials* **2004**, 16, (1), 69–73.
27. Rahaman, M. S. A.; Ismail, A. F.; Mustafa, A. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, 92, (8), 1421–1432.
28. Tryba, B.; Morawski, A. W.; Kaleńczuk, R. J.; Inagaki, M. *Spill Science & Technology Bulletin* **2003**, 8, (5–6), 569–571.
29. Zhang, Y.; Wei, S.; Liu, F.; Du, Y.; Liu, S.; Ji, Y.; Yokoi, T.; Tatsumi, T.; Xiao, F.-S. *Nano Today* **2009**, 4, (2), 135–142.
30. Yuan, J.; Liu, X.; Akbulut, O.; Hu, J.; Suib, S. L.; Kong, J.; Stellacci, F. *Nat Nano* **2008**, 3, (6), 332–336.
31. Zhou, M.-H.; Kim, S.-H.; Park, J.-G.; Ha, C.-S.; Cho, W.-J. *Polymer Bulletin* **2000**, 44, (1), 17–24.
32. Wu, J.; Wang, N.; Wang, L.; Dong, H.; Zhao, Y.; Jiang, L. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, 4, (6), 3207–3212.
33. Choi, H. M. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology* **1996**, 31, (6), 1441–1457.
34. Shan, G.-R.; Xu, P.-Y.; Weng, Z.-X.; Huang, Z.-M. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, (12), 3309–3314.
35. Ji, N.; Chen, H.; Zong, G.; Wang, D. *Polymer International* **2012**, n/a–n/a.

- 36. Andrews, R.; Jacques, D.; Qian, D.; Dickey, E. C. *Carbon* **2001**, 39, (11), 1681–1687.
- 37. Kosaka, M.; Ebbesen, T. W.; Hiura, H.; Tanigaki, K. *Chemical Physics Letters* **1995**, 233, (1-2), 47–51.
- 38. Ōya, A.; Marsh, H. *Journal of Materials Science* **1982**, 17, (2), 309–322.
- 39. Shinn-Shyong, T. *Carbon* **2006**, 44, (10), 1986–1993.
- 40. Ko, T.-H.; Liao, Y.-K.; Liu, C.-H. *New Carbon Materials* **2007**, 22, (2), 97–101.
- 41. Zhang, D.; Karki, A. B.; Rutman, D.; Young, D. P.; Wang, A.; Cocke, D.; Ho, T. H.; Guo, Z. *Polymer* **2009**, 50, (17), 4189–4198.
- 42. Park, S. H.; Jo, S. M.; Kim, D. Y.; Lee, W. S.; Kim, B. C. *Synthetic Metals* **2005**, 150, (3), 265–270.
- 43. Du, J.; Zhang, X. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 109, (5), 2935–2941.
- 44. Lin, C. R.; Su, C. H.; Hung, C. H.; Chang, C. Y.; Stobinski, L. *Diamond and Related Materials* **2005**, 14, (3–7), 794–797.
- 45. Suzuki, S.; Teshima, K.; Lee, S.; Yubuta, K.; Ishizaki, T.; Shishido, T.; Oishi, S. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, 11, (7), 6335–6340.

Abstract

Due to their high performance as a reinforcement material in mechanical, electrical and thermal properties, carbon fibers (CFs) are commonly used in various high-technology area. But in nowadays, improvements of properties of CFs are saturated and needs for materials with higher performance are increasing. To satisfy those needs, carbon nanotubes (CNTs) have been emerged to new generation reinforcement material and stimulated a considerable amount of research. However, application of CNTs as a reinforcement has problems with aggregation of CNTs in polymeric matrix and low volume fraction of reinforcement. To solve these problems, many researchers suggested hybridization of CNTs and CFs by grafting CNTs on the surface of CFs. As CNTs grafted on the surface, grafted CNTs add the shear stiffness and the surface roughness on carbon fibers, demonstrating a significant increase of the interfacial shear strength of CFs in polymeric matrix. To solve these problems and also improve the mechanical properties of CF reinforced composites, the hybridization of CNTs and CFs by grafting CNTs on the surface of CFs has been suggested. In this study, we report on low temperature grafting process of CNTs on CFs using bi-metallic catalysts CVD. Here low temperature

processing is important because the degradation of fiber properties can be avoided without any pre-treatments. Finally, 4-layered woven composites are manufactured using prepared CNT-grafted CFs and their mechanical properties are measured. The effects of CNT-grafted CF on the mechanical properties of the composites are discussed, focusing on the preform structures and failure mechanism.

Keywords: Composites, Carbon nanotubes, Carbon fibers, Interfacial shear strength

Student Number: 2012-20618